

タリウム系銅酸化物の結晶構造および超伝導特性の組成依存性

著者	大嶋 江利子
号	40
学位授与番号	1528
URL	http://hdl.handle.net/10097/38440

氏名・（本籍）	おおしま えりこ 大 嶋 江 利 子
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1 5 2 8 号
学位授与年月日	平 成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学 位 論 文 題 目	タリウム系銅酸化物の結晶構造および超伝導特性の組成依存性
論文審査委員	（主査）教授 庄 野 安 彦 教授 福 田 承 生，助教授 菊 地 昌 枝 教授 長 瀬 賢 三

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 実験
- 第3章 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造解析および $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性
- 第4章 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性および $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性
- 第5章 TlO 層から CuO_2 面へのホール自己ドーピング
- 第6章 総括

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

1986年に発見された銅酸化物超伝導体は、高い超伝導臨界温度、 T_c を有し、その結晶構造はペロブスカイト型構造を基本としている。超伝導の伝導面は二次元的な CuO_2 面で、 T_c は CuO_2 面内のCu価数に依存してベル型の曲線を描いて変化する。伝導キャリアがホールの場合、Cu価数2.0では半導体的な電気伝導性を示すが、キャリア導入によるCu価数の増加に伴い、電気伝導性が金属的へと変化し、超伝導を示す。 T_c は2.2価付近で最高となる。さらにCu価数が増加すると、ホール過剰の常伝導金属となり、超伝導は消失する。

1988年に発見された $\text{TlM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (TlO 一層系)、および $\text{Tl}_2\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (Tl_2O_2 二重層系)で表されるTl系銅酸化物は、最高で125Kの T_c を有する超伝導体であるが、Tlが多価のため、電荷の局所的分布の情報を知らないとCu価数を決定できない。MはBaまたはSrであるが、二重層系はBaのときのみ合成される。二重層系ではTlの価数が低下することにより、 Tl_2O_2 二重層から CuO_2 面へホールが自己ドーピングされ、超伝導体となることが知られている。MがSrの試料は一般的に合成が難しく、Baの場合に比べて研究が進んでいない。しかしながら、一層系の TlSrLaCuO_5 でホール自己ドーピングの存在が報告されるなど、興味深い系である。本研究は、MがSrのTl系銅酸化物の結晶構造および超伝導特性の組成依存性を調べ、MがBaの場合と比較してその特徴を明らかにすることを目的とした。

第2章 実験

試料合成は Ti_2O_3 、 PbO 、 Sr_2CuO_3 、 CaO 、 CuO 、および各希土類酸化物を原料に通常の固相反応法により行った。合成試料の一部は酸素量を変化させるため、 N_2 または Ar 気流中で加熱処理、あるいは金属 Zr 箔と共に石英管中に真空封入してから加熱処理を行った。

粉末X線回折により相の同定および格子定数の決定を行い、必要に応じて電子回折を行った。結晶構造解析は、高分解能電子顕微鏡観察と中性子回折データのリートベルト解析を併用した。超伝導特性は、直流四端子法による電気抵抗率測定、SQUIDを用いた直流磁化率測定、および交流磁化率測定により評価した。金属元素の組成比はICP発光分析、EPMA分析により、酸素量はヨウ素滴定法により求めた。また、 Ti 、 Pb 、 Cu の価数分析のためXPSおよびXANESの測定を行った。

第3章 $\text{TiSr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造解析および $\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性

酸素が欠損した $\text{TiSr}_2\text{CuO}_z$ (Ti1201)の酸素位置まで含めた詳細な結晶構造を明らかにした。粉末X線回折および電子回折から、 Ti1201 は斜方晶で b 軸方向に通常のペロブスカイト型構造の2倍の周期性があることがわかった。ヨウ素滴定から求めた酸素量は約4.5で、組成式あたり約0.5の酸素が欠損していた。高分解能電子顕微鏡観察により、配位状態の違う2種類の Cu 原子の秩序配列が観察された。以上を基に c 軸方向に伸びた CuO_6 八面体と c 軸を含む CuO_4 平面が b 軸方向に交互に配列した構造モデルを得た。中性子回折データのリートベルト解析を行い、この構造モデルの正当性を確認した。本研究で得られた CuO_6 八面体と c 軸を含む CuO_4 平面が秩序配列した構造は今までになく、全く新しい構造である。

$\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ (TiPb1201)の酸素量を広範囲に変化させ、結晶構造と電気伝導性の酸素量依存性を調べた。粉末X線回折から、 TiPb1201 は酸素量に依存して結晶構造が特徴的な変化をすることが明らかになり、また、酸素が大量に欠損した斜方晶相の存在を新たに発見した。粉末X線回折で一見正方晶の試料でも、酸素欠損がある試料は、電子回折で b 軸方向に周期性が観察された。この b 軸方向の周期性は、斜方晶相では完全な2倍周期であった。斜方晶相は Ti1201 と同様の構造であると考えられ、結晶構造の酸素量依存性から、酸素は $(\text{Ti,Pb})\text{O}$ 層と CuO_2 面の両方から欠損すると推察される。 TiPb1201 は酸素欠損のない $z=5.0$ ではホール過剰で超伝導にならないため、酸素欠損によるホール量の適正化と超伝導化を試みた。酸素欠損の導入により、電気伝導性は金属的から半導体的へと変化した。超伝導を示す試料は得られなかった。これは酸素が CuO_2 面から欠損しやすいためと考えられる。 TiPb1201 の Sr サイトを3価の Nd で部分置換したところ、ホール過剰が解消されて超伝導が発現した。このとき、格子定数 a は Cu 価数の低下を反映して増加した。また、この Nd 置換試料から酸素を欠損させても超伝導は消失しなかった。このことから Sr サイトが Nd で部分置換されていると、 CuO_2 面から酸素が欠損しにくくなると考えられる。

第4章 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性および $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性

焼成後の $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ (Ti1212)は、ホール過剰で金属的な電気伝導性を示し、超伝導にならなかったが、酸素量を減少させたところ、ホール過剰が解消されて超伝導が発現した。酸素は TiO 層からのみ欠損するものと考えられる。 Ca サイトを Y で部分置換しても、ホール過剰は解消されて超伝導が発現した。 Ca と Y は全率固溶し、 Y 置換量の増加に伴い電気伝導性は金属的から半導体的へと変化した。

常圧での合成では $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Ti1223)は全く得られなかったため、高圧下での合成を試みた。2.5GPa、1000℃で4時間焼成したところ、 Ti1223 が単相で得られた。同じ原料を6.0GPa、800-1000℃で1時間焼成したときは、 Ti1212 および Ti_4SrO_7 の混合相となり、 Ti1223 は全く得られなかった。直流磁化

率の温度変化から求めたTl1223の T_c は97Kであった。また、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ では、Cu層数 n が増加すると格子定数 a は急激に増加することがわかった。これは、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ で n の増加に伴い a がわずかに減少するのと対照的な結果である。

第5章 TlO層からCuO₂面へのホール自己ドーピング

Tl6sバンドがCu3dバンドのフェルミレベルと重なっていると、TlO層からCuO₂面へのホール自己ドーピングが可能である。Tl系銅酸化物におけるTl6sバンドとCu3dバンドのエネルギー関係についてのバンド計算の結果が報告されている。それによると、Tl₂O₂二重層系では二重層の安定化のためにTl6sバンドのエネルギーが低下し、Tl6sバンドとCu3dバンドが重なっている。また、Tl1201のSrサイトをLaで部分置換したTlSrLaCuO₅では、CuO₂面内のCuと酸素の結合距離が短いために、Cu3dバンドのエネルギーが上昇し、Tl6sバンドとCu3dバンドが重なっている。

TlPb1201はCuO₂面内のCuと酸素の結合距離がTlSrLaCuO₅とほぼ等しい。Srサイトを3価のNdで部分置換したところ、Tl3価およびPb4価を仮定して求めたCuの形式価数が2.0価をとるTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Nd_{0.5}CuO₅において、最も高い T_c を示した。また、XPS測定からTl4fおよびPb4fコアレベルスペクトルの結合エネルギーが高エネルギー側にシフトし、TlとPbの価数がそれぞれ3価、4価から低下していることが示された。このことから、Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Nd_{0.5}CuO₅におけるホールの起源は、(Tl,Pb)O層からCuO₂面へのホール自己ドーピングであると考えられる。

Tl1212では、CuO₂面内のCuと酸素の結合距離がTlSrLaCuO₅よりも少し長い。CaサイトをYで部分置換したとき、Cuの形式価数が2.1価程度の試料が最高の T_c を示し、2.0価の試料は半導体的な電気伝導性で超伝導にならなかった。ただし、Cuの形式価数がかなり2.0価に近い試料でも超伝導が観察され、Tlのわずかな価数低下を考える必要がある。しかし、XPS測定からはTlは3価に近い状態にあると推定され、ホール自己ドーピングの程度はTl1201の場合より小さいと思われる。

CuO₂面内のCuと酸素の結合距離をさらに短くするため、Yよりイオン半径の小さいYbを選び、TlSr₂YbCu₂O₇を合成したが半導体的な電気伝導性を示した。さらにSrサイトを同じく2価でイオン半径の小さいCaで部分置換し、Cuと酸素の結合距離をさらに短くしたところ、Cuの形式価数を2.0価に保ったまま超伝導が発現した。しかしながら、XPSおよびXANES測定の結果から、非超伝導体のTlSr₂YbCu₂O₇に比べて超伝導を示すTlSr_{1.8}Ca_{0.2}YbCu₂O₇の方がTl価数が低いことを示す、積極的な証拠は得られなかった。

第6章 総括

本研究はSrを含むTl系銅酸化物で、Tl1201の特徴的な結晶構造を明らかにし、TlPb1201の(Tl,Pb)O層からCuO₂面へのホール自己ドーピングによる超伝導体化、またTl1212でのTl価数の低下の可能性を示した。これらはTl系銅酸化物におけるTl価数評価の重要性を示す。

論文審査の結果の要旨

Tl系銅酸化物は臨界温度 (T_c) が最高で125 Kを示す超伝導体であるが、Tlが多価であるため、キャリア濃度 (Cu価数) の決定には電荷の局所的分布の情報が必要である。大嶋江利子提出の論文では、アルカリ土類金属がBaの場合と比べて研究が進んでいないSrを含む試料を合成し、その結晶構造、化学組成と超伝導の関係を調べた。

まず酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_{4.5}$ の結晶構造を粉末X線回折、電子回折、高分解能電顕観察により調べ、 CuO_6 八面体とc軸を含む CuO_4 平面とがb軸方向に交互に配列した構造モデルを得、さらに中性子回折データのリートベルト解析により原子位置を精密に決定した。

また $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の酸素量を広範囲に変化させ、結晶構造と電気伝導性の酸素依存性を調べた。 $z = 5$ の試料は、ホール過剰のため常伝導金属であるが、酸素量の減少による超伝導化は実現しなかった。これは、 CuO_2 面から酸素が欠損しやすいためと考えられる。超伝導は、SrをNdで部分置換することにより発現したが、 Tl^{3+} および Pb^{4+} を仮定して求めたCu価数が2のとき、最高の T_c 値を示した。これは $\text{Tl}6s$ あるいは $\text{Pb}6s$ バンドが、 $\text{Cu}3d$ バンドと重なったため、 $(\text{Tl}, \text{Pb})\text{O}$ 層から CuO_2 面にホールが供給される自己ドーピングが生じているためと解釈される。TlあるいはPbの価数の減少は、XPS測定による4fコア準位の結合エネルギーのシフトにより確認された。この自己ドーピングはBaの場合、 TlO 層系では観測されず、 TlO_2 層系の場合と類似している。

このような自己ドーピングは程度は小さいものの $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ にも認められた。また CuO_2 面内の CuO_2 距離を減少させ、自己ドーピングを増強させる目的で、YおよびSrをYbおよびCaで置換することにより超伝導を実現した。このほか、常圧では合成の難しい $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の高圧合成に成功し、この系最高の T_c 値97 Kを得た。

これらのTl(Sr)系銅酸化物の系統的研究により、 CuO_2 面1層の化合物では CuO_2 面からの酸素欠損により超伝導が阻害されること、および T_c を決定する CuO_2 面のホールキャリア濃度が、 TlO 層からの自己ドーピングによることなどの興味深い結果を得た。このことは、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、したがって大嶋江利子提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。